

PAT-NO: JP02000300670A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000300670 A
TITLE: SYRINGE GASKET FOR DISPOSABLE SYRINGE AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: October 31, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUZAWA, YUTAKA	N/A
OTA, KEN	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUKOKU CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11118254

APPL-DATE: April 26, 1999

INT-CL (IPC): A61M005/315

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gasket for a disposable syringe which is free from entering of foreign matters into a human body, capable of smoothly discharging a medicine liquid within a cylinder and satisfactory in the sealing property of the medicine fluid.

SOLUTION: A gasket 13 made of rubber or resin material, which is fitted to the tip of the plunger 12 of a disposable syringe 10 and can be moved freely slidably with respect to the inner wall of a resin cylinder 11 to be combined with this plunger, is provided with an amorphous carbon film 16 at least at a sliding space within the cylinder 11. The casket is manufactured by a first step of preparing the gasket 13 by molding rubber or resin, a second step of exposing to at least one kind of gas plasma selected from gaseous hydrogen, gaseous nitrogen, gaseous oxygen, gaseous fluorine, gaseous fluoride and inactive gas, and a third step of forming the film 16 on the exposed surface of the gasket 13 by exposing to the plasma of a gaseous hydrocarbon.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-300670

(P2000-300670A)

(43) 公開日 平成12年10月31日(2000.10.31)

(51) Int.Cl.⁷

A 6 1 M 5/315

識別記号

F I

A 6 1 M 5/315

タームコード*(参考)

4 C 0 6 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-118254

(22) 出願日

平成11年4月26日(1999.4.26)

(71) 出願人 000136354

株式会社フコク

埼玉県上尾市菅谷3丁目105番地

(72) 発明者 松澤 豊

埼玉県上尾市菅谷3丁目105番地 株式会
社フコク内

(72) 発明者 太田 建

埼玉県上尾市菅谷3丁目105番地 株式会
社フコク内

Fターム(参考) 4C066 AA09 BB01 CC01 DD08 EE14

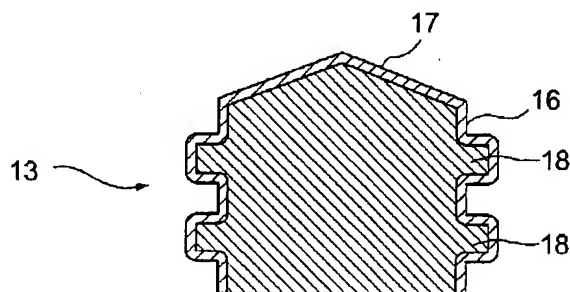
FF05 HH14 PP02

(54) 【発明の名称】 ディスポーサブル注射器用シリンジガスケットおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 人体に異物が入る恐れがなく、シリンダ内の薬液をスムーズに排出でき、さらに薬液のシール性がよいディスポーサブル注射器用ガスケットを提供すること。

【解決手段】 ディスポーサブル注射器10のプランジャ12先端に取付けられ、このプランジャ12に組み合わされる樹脂材よりなるシリンダ11の内壁に対して摺動自在に移動可能なゴムや樹脂材よりなるガスケット13において、上記ガスケット13は、少なくとも上記シリンダ11との摺動部位に非晶質炭素膜16を設ける。また、ゴムや樹脂を成形してガスケット13を作成する第1の工程と、水素ガス、窒素ガス、酸素ガス、フッ素ガス、及びフッ化物ガス、不活性ガスから選ばれた少なくとも一種のガスのプラズマに上記ガスケット13を曝す第2の工程と、炭化水素ガスのプラズマに曝すことにより上記ガスケット13の暴露面に非晶質炭素膜16を形成する第3の工程とからなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ディスポーサブル注射器のプランジャ先端に取付けられ、このプランジャに組み合わされる樹脂材よりなるシリンダの内壁に対して摺動自在に移動可能なゴムや樹脂材よりなるガスケットにおいて、上記ガスケットは、少なくとも上記シリンダとの摺動部位に非晶質炭素膜を設けたこと特徴とするディスポーサブル注射器用ガスケット。

【請求項2】 ゴムや樹脂を成形してガスケットを作成する第1の工程と、水素ガス、窒素ガス、酸素ガス、フッ素ガス、及びフッ化物ガス、不活性ガスから選ばれた少なくとも一種のガスのプラズマに上記ガスケットを曝す第2の工程と、炭化水素ガスのプラズマに曝すことにより上記ガスケットの暴露面に非晶質炭素膜を形成する第3の工程とからなることを特徴とするディスポーサブル注射器用ガスケットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディスポーサブル注射器用ガスケット及びその製造方法に関し、特に摺動性がよく、人体内に異物が進入しないディスポーサブル注射器用ガスケットに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、衛生上の理由から使い捨て式注射器、所謂ディスポーサブル注射器が使用されている。このディスポーサブル注射器は、部分破断斜視図を図8に示すように、一方に注射針を備えるシリンダ1と、このシリンダ1に組み合わされるプランジャ2と、このプランジャ先端に取付けられ、このシリンダ1の内壁に対して摺動自在に移動可能なガスケット3からなる。このシリンダ1およびプランジャ2は、通常、樹脂材などから成形され、また、このガスケット3は、NR、SBRなどの加硫ゴムやSEBSなどの熱可塑性エラストマーから成形される。

【0003】このガスケット3の自由状態での外周径は、シリンダ1の内径よりも若干大きく成形されており、シリンダ1内に強く押し込むと、ガスケット3の復元力によって、ガスケット3の外周がシリンダ1の内壁面に密接し、これによってシリンダ1とガスケット3の間をシールし、薬液室4とプランジャ2後方との気密を保つようになっている。しかしながら、摺動部位、すなわちシリンダ1の内壁とこのシリンダ1内に挿入されたガスケット3との接触部位における摩擦（摺動抵抗）が大きいと、用事において、円滑な操作がしづらくなる。そこで、摺動抵抗を小さくするため、シリコンオイルをガスケット側面に塗布したものや、ガスケット側面にフッ素樹脂コーティングを施したものが使用されている。

【0004】上記従来技術として、特開平5-57018号公報には、熱可塑性エラストマーよりなる摺動部材

表面にシリコンオイルなどの潤滑成分を含有させた樹脂膜を被覆する方法が開示されている。また、特開昭62-32970号公報には、合成ゴム表面に、フッ素系樹脂を配合した熱可塑性エラストマー被膜を形成させたガスケットを使用したシリンジが開示されている。また、特開平2-36882号公報には、熱可塑性エラストマーよりなる摺動部材にフッ素系樹脂を被覆したものが開示されている。また、特開昭63-97173号公報には、滑栓の表面をテトラフルオロエチレン樹脂フィルムで積層したものが開示されている。

【0005】更に、特開平2-164374号公報には、摺動部材の表面にフッ素系樹脂をターゲットとするスパッタリングによりフッ素系樹脂薄膜を形成するものが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、シリコンオイルを側面に塗布したディスポーサブル注射器用ガスケットにおいては、シリンダとガスケットとの摺動性は良好であるが、塗布に用いたシリコンオイルの微粒子が、薬液とともに人体内に流入して微細血管内に蓄積し、人体に障害をもたらす恐れがあった。一方、フッ素樹脂やテトラフルオロエチレン樹脂など潤滑性樹脂膜を側面にコーティングあるいは積層したディスポーサブル注射器用ガスケットにおいては、静摩擦係数と動摩擦係数の差が大きいため、スティックスリップが発生して、シリンダ内の薬液をスムーズに排出することができなかった。また、コーティングに用いるフッ素樹脂などが弾力性に乏しいためシリンダ内壁への密着性が悪く、薬液のシール性が十分ではなかった。また、摺動部材の表面にフッ素系樹脂をターゲットとするスパッタリングによりフッ素系樹脂薄膜を形成する場合においては、フッ素系樹脂分子を摺動部材表面に衝突させることにより成膜するため、原理的にはがれやすいなどの問題点があった。本発明の目的は、人体に異物が入る恐れがなく、シリンダ内の薬液をスムーズに排出でき、さらに薬液のシール性がよいディスポーサブル注射器用ガスケットを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、ディスポーサブル注射器のプランジャ先端に取付けられ、このプランジャに組み合わされる樹脂材よりなるシリンダの内壁に対して摺動自在に移動可能なゴムや樹脂材よりなるガスケットにおいて、上記ガスケットは、少なくとも上記シリンダとの摺動部位に非晶質炭素膜を設けたこと特徴とするものである。また、請求項2の発明は、ゴムや樹脂を成形してガスケットを作成する第1の工程と、水素ガス、窒素ガス、酸素ガス、フッ素ガス、及びフッ化物ガス、不活性ガスから選ばれた少なくとも一種のガスのプラズマに上記ガスケットを曝す第2の工程と、炭化水素ガスのプ

ラズマに曝すことにより上記ガasketの暴露面に非晶質炭素膜を形成する第3の工程とを備えたものである。

【0008】なお、上記フッ化物ガスは、具体的には、三フッ化窒素ガス、六フッ化タンガス、六フッ化イオウガス、四フッ化炭素ガスなどがある。また、上記不活性ガスは、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガスなどがある。また、上記炭化水素ガスは、具体的には、メタンなどの炭素数1から6までの飽和炭化水素ガス、炭素数が2から4までのエチレン系炭化水素ガス、ベンゼンなどの芳香族炭化水素ガス、アセチレンガスなどがある。本願における非晶質炭素膜とは、プラズマCVD法などの成膜技術によって、所望するガasket表面に形成した炭素膜である。

【0009】

【発明の実施の形態】図1は本発明に係るディスポーサブル注射器用ガasketを用いたディスポーサブル注射器を示す部分破断斜視図であり、図2は、図1におけるガasketの断面図である。図において、10はディスポーサブル注射器であり、11、12、13はそれぞれ、この注射器を構成するシリンダ、プランジャ、シリ
20 ジングガasketである。このディスポーサブル注射器10は、注射針14を接続具15にてシリンダ11に取り付けられている。上記ガasket13は、非晶質炭素膜16をガasket13の側面および薬液接触面17に成膜（コーティング）したものである。その他の構成は、図8と同様である。

【0010】また、非晶質炭素膜16は化学薬品などに対して、優れた安定性を有し、溶出物などの汚染も生じないので、薬液によってシリンジガasket内部に存在する汚染物質が薬液へ移動するなどの恐れがある場合でも、ガasketの薬液接触面17に非晶質炭素膜16を
30 成膜することにより、汚染物質の移動を防止することができる。薬液接触面17およびガasket側面における非摺動部位については、通常摺動部位とはならないので、必ずしもコーティングする必要はない。

【0011】上記実施例においては、ガasket13の側面および薬液接触面17に非晶質炭素膜16をコーティングしているが、摺動部位があらかじめわかっている場合は、図3に示す如く摺動部位のみに限定してコーティングしてもよい。このガasket13、19は、シリ
40 ンダ11の内径よりも若干大径に作成されているので、シリンダ11を挿入する際には、リップ18が変形し、シリンダ11との接触面は、非変形時のリップ18の側面よりも大きくなるため、変形を考慮してコーティング域を広くとる必要がある。所望部位のみにコーティングする場合には、ガasketの任意表面にマスク治具や遮蔽物を設置することにより、所望の部位にのみ成膜することができる。しかしながら、薬液接触面17およびガasket側面もコーティングしてしまった方が、マスクなどが不要となるうえ、製造工程において、洗浄および滅菌
50

作用が行われるので好ましい。また、上記非晶質炭素膜16の必要な物性は、摺動する相手部材、すなわちシリンダ11を傷つけないようにする上で、シリンダ11の内壁より高硬度のものであってはならない。そして、非晶質炭素膜の膜厚は、ガasket13、19の変形を阻害せず、表面に密着よく形成できる範囲内であればよい。望ましくは、0.5〜5 μ m程度が好ましい。

【0012】本発明は、ガasketとシリンダの接触面に非晶質炭素膜を形成することによって、シール性を確保しつつ、スムーズな摺動を実現するものであるから、上記実施例に限定されるものではなく、例えば、ガasketのリップを1つにしても良いし、または3つ以上設けてもよい。もちろんリップをたてる代わりに溝部を形成しても良い。さらにガasketを複数個重挿して使用してもよいのはもちろんである。また、プランジャに組み付けた状態で、成膜することもできる。

【0013】次に、ガasketをシリンダに挿入したときの非晶質炭素膜の状態を説明する。図4は、摺動部位のみに非晶質炭素膜を成膜されたガasket19をシリンダ11に挿入したときの要部拡大断面図である。図において、19aはシリンダ11に挿入したガasketであり、16a、18aはそれぞれガasket19aの非晶質炭素膜およびリップである。Dは非挿入時のガasket19の外径であり、dはシリンダ11の内径である。ガasket19をシリンダ11に挿入したとき、ガasket19の外径Dは、シリンダ11の内径dよりも若干大きいので、リップ18が変形する。そのとき非晶質炭素膜16は柔軟であるため、リップ18の変形に追従して、変形し、非晶質炭素膜16aとなるが、変形後もガasket19の基材とシリンダ11の内壁の間に介在するので、摺動性を損なうことはない。

【0014】図5は非晶質炭素膜成膜装置の概略図である。図において、21は真空槽であり、この真空槽21の中には上側電極22と、これに対向する位置に金属など導通素材からなるガasketホルダ23の支持を兼ねる下側電極24が設置されている。この上側電極22はマッチングボックス25を介して高周波電源26が接続されている。また、電極24には図示せぬ冷却水循環装置が内設されており、ガasketホルダ23に設置したガasketを100℃以下に保持することが出来る。また、この真空槽21にはガス供給部27および、排気装置28が付設され、ガス供給部27により内部にプラズマ原料ガスを導入できるようになっており、排気装置28により内部ガスの排出および真空度の調節を行うものである。

【0015】次に、非晶質炭素膜をガasketにコーティングする方法について説明する。まず、ガasketを真空槽内に搬入し、コーティングする部分が上側電極22と相対するようにガasketを下側電極24に支持し、排気装置27の運転にて真空槽21の内部を所定の

真空度まで排気する。表面処理工程として、ガス供給部27から真空槽21の内部に水素ガス、窒素ガス、酸素ガス、フッ素ガス、及びフッ化物ガス、不活性ガスのうち1種以上のガスを前処理用として導入し、高周波電源26から上側電極22に高周波電力を供給し、これにより前記導入した前処理用ガスをプラズマ化し、このプラズマのもとでガスケットの表面処理を行う。そして、表面処理後、高周波電力の供給を停止し、上記前処理用ガスを排気する。成膜行程として、必要に応じて真空槽21の内部を再び真空引きした後、ガス供給部27から真空槽21の内部に成膜用原料ガスとして炭化水素化合物ガスを導入し、上記と同様の手段にてプラズマ化する。このプラズマのもとでガスケット13の表面に非晶質炭素膜16を形成する。なお、前処理用ガスの排気については、特に排気のための行程を設けなくとも、真空槽21の内部は所定の真空度まで真空引きしているため、次工程の成膜用ガスの導入により、真空槽21内のガスはほぼ置換される。

【0016】次に、非晶質炭素膜がガスケット表面に形成される過程について、上記表面処理に水素ガスを用いた場合を説明する。ガスケットを成形後、上記真空槽内で、このガスケットを設置し、水素プラズマに曝すことによって、表面に付着している細菌、オイルおよび水分などが、水素プラズマと反応し、ガスとして脱離し、表面の洗浄および滅菌が行われる。そして、ガスケット表面においては、水素プラズマは、ガスケットの表層に在するガスケットの構成材料であるゴムあるいは樹脂の炭素原子と作用して、末端原子や側鎖をメチル基で置き換える。次に、このガスケットをメタンプラズマ曝すとメタンプラズマがメチル基の炭素原子と結合していた水素と反応してメタンガスとして離脱し、水素がなくなったフリーの炭素原子に新たなメチル基が結合する。この反応が繰り返されて、非晶質炭素膜が形成されるのである。

【0017】上記表面処理に酸素ガスを用いた場合においては、上記の如き、ガスケット表層における炭素原子のメチル化は生じないが、洗浄および滅菌作用は行われる。ガスケットの構成材料であるゴムや樹脂の表層には、通常状態においても、多数のメチル基が存在するので、ガスケットをメタンプラズマ曝すと、上記と同様の反応が起こり、非晶質炭素膜が形成される。他のガスを用いた場合においても、同様の成膜過程となる。

【0018】したがって、非晶質炭素膜をコーティングする前のガスケットは、前処理行程の水素ガス、窒素ガス、酸素ガス、フッ素ガス、及びフッ化物ガス、不活性ガス、さらに、成膜行程のメタンプラズマによって滅菌、洗浄することができるので、ディスポーザブル注射器の組み付け工程で滅菌処理を行う必要がない。また、非晶質炭素膜は、ガスケットの表面の炭素原子と結合（化学結合）しているので、ガスケットから剥がれるこ

とがない。

【0019】次に、後述する摺動試験に使用する比較例1と実施例2のサンプルの作成方法について説明する。まず、比較例1は、サンプルとして、厚さ2mmに加硫成形したSBRシートを10mm×10mmの大きさにカットし、表面にシリコンオイルを塗布したものを使用した。また、実施例1のサンプルは、図5に示す真空槽にシリコンオイルを塗布しない比較例1と同じSBRシートを入れ、真空槽の中を真空排気後、水素ガスを導入し、真空槽の中の圧力を 1×10^{-1} torrに保ちながら、200Wの電力を10分間印加した。次に、真空槽の中を同圧力の状態でメタンガスを導入し、200Wの電力を60分間投じ、サンプルの表面に非晶質炭素膜を形成し、このサンプルを10mm×10mmの大きさにカットしたものをを使用した。

【0020】実施例1と比較例1を比較した摺動性試験について説明する。摺動性試験は、図6に概略を示した試験装置を使用して行った。図において、29は、表面をクロムメッキしたφ159mmのドラムであり、30は、118gwの負荷用重りであり、31は、重り30に接着されたサンプルである。32は、重り30にロードで接続され、サンプルが引きずられることによって生じる引っ張り荷重を計るロードセルである。この試験装置において、サンプル31の摩擦測定面（比較例1においては、シリコンオイル塗布面、実施例1においては、非晶質炭素膜形成面）をドラム29の側に向けて置き、重り30の荷重がサンプル31にかかるように設置した。そして、ドラム表面速度0から測定を開始し、表面速度が0.4cm/secで一定となって安定しきった時点（スタート後30秒）まで測定を続けた。この測定結果を図7に示す。また、この図より計算した静摩擦係数および動摩擦係数を表1に示す。

【0021】

【表1】

サンプル	測定項目	平均
実施例1	静摩擦係数	0.95
	動摩擦係数	0.94
比較例1	静摩擦係数	1.31
	動摩擦係数	1.24

【0022】表1において、静摩擦係数は、回転スタート時に現れる最大負荷の値より計算した。そして、動摩擦係数は、十分安定している時点、回転スタート時より25秒後の負荷の値より計算した。上記の試験結果より、実施例1は、比較例1の静摩擦係数及び動摩擦係数が低い値であった。そのことから、上記摺動試験において、実施例1は、比較例1よりも摺動性が優れ、さらに、動摩擦係数と静摩擦係数の差が小さいのでスティッ

クスリップが起きにくいといえる。

【0023】次に、ディスポーサブル注射筒基準（厚生省告示第442号）に準じて行った吸子（シリンジガasket）の移動試験の評価結果について説明する。まず、比較例2は、比較例1と同様の材質でガasketを加硫成形し、側面にシリコンオイルを塗布したものを*

*使用した。そして、実施例2は、実施例1と同様の材質でガasketを加硫成形し、実施例1と同様に非晶質炭素コーティング処理を行ったものを使用した。そして、ガasketの移動試験の結果を表2に示す。

【0024】

【表2】

吸子移動回路	回	1	2	3
実施例2	kg/mm ²	0.5	0.3	0.3
比較例2	kg/mm ²	0.7	0.4	0.3

【0025】表2より、実施例2は、比較例2よりも移動に要する圧力が小さい値であった。そのことから、ディスポーサブル注射筒基準（厚生省告示第442号）に準じて行った吸子（シリンジガasket）の移動試験においても、実施例2は、比較例2よりも摺動性が優れているといえる。以上の比較試験の結果、本発明にかかる実施例は、スティックスリップが生じ難く、良好な摺動性を有しているといえる。

【0026】

【効果】本発明にかかるディスポーサブル注射器用ガasket及びその製造方法は、上記に説明した如きものなので、ガasketの少なくとも摺動部位が非晶質炭素膜に覆われているので、シリンダとの摺動性がよい。また、ゴムや樹脂など特に有機物に関して結合性に優れ、ガasket基材であるゴムや樹脂などの変形に対してもよく追従する。また、プランジャを動かしたときにスティックスリップが生じにくいので、薬液室の薬液をスムーズに排出することができる。また、非晶質炭素膜をガasketにコーティングするときにガasketを滅菌できるので、滅菌のための工程を不要とすることができる。また、ガasketの薬液と接触する面にも、非晶質炭素膜をコーティングすれば、薬液によってシリンジガasket内部に存在する汚染物質が薬液へ移動するなどの恐れがある場合でも、汚染物質の移動を防止すること※

※ができるなどの効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るディスポーサブル注射器用ガasketを用いたディスポーサブル注射器を示す部分破断斜視図である。

【図2】本発明に係るディスポーサブル注射器用ガasketの断面図である。

20 【図3】本発明に係るディスポーサブル注射器用ガasketの他の実施例を示す断面図である。

【図4】本発明に係るディスポーサブル注射器用ガasketをシリンダに挿入した時の説明図である。

【図5】非晶質炭素膜成膜装置を示す概略図である。

【図6】摺動性試験装置の概略図である。

【図7】摺動性試験で、ロードセルが検出した荷重-時間曲線図である。

30 【図8】従来のディスポーサブル注射器用ガasketを用いたディスポーサブル注射器を示す部分破断斜視図である。

【符号の説明】

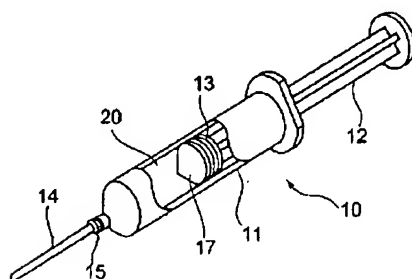
3、13、19・・・ガasket

4、20・・・薬液室

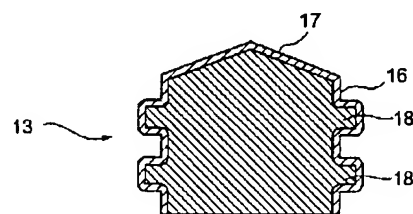
5、14・・・注射針

6、15・・・接続具

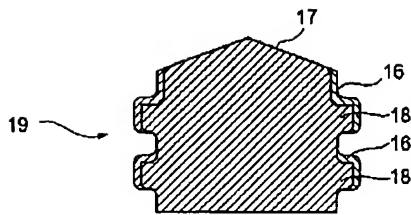
、【図1】



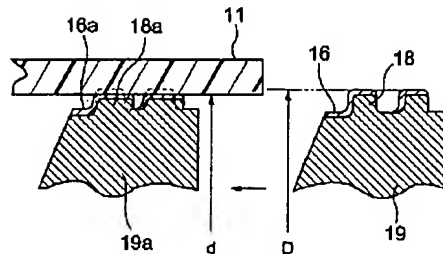
【図2】



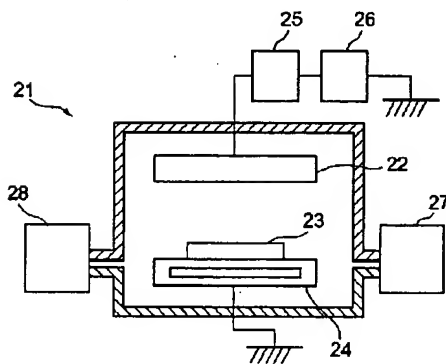
【図3】



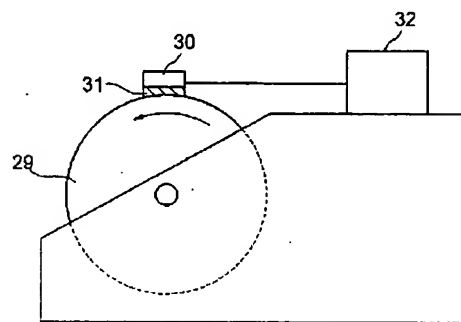
【図4】



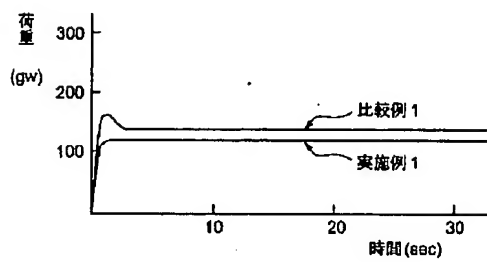
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

